Ueber einige alkylirte Azokörper.

Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt

von

Julius Schäfer

aus Barmen.

Barmen.
D. B. Wiemanns Buchdruckerei.
1895.

Ueber einige alkylirte Azokörper.

Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt

von

Julius Schäfer

aus Barmen.

Barmen.
D. B. Wiemanns Buchdruckerei.
1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0001

Die vorstehende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. R. Meyer, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternommen habe, möchte ich an dieser Stelle, für die freundliche Teilnahme und Hülfe, die er mir jederzeit erwiesen hat, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Ueber einige alkylirte Azokörper.

Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

Wenn man die grosse Zahl der künstlichen organischen Farbstoffe betrachtet, so findet man eine Klasse derselben, welcher die Fähigkeit zukommt, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben und welche man daher auch als substantive Baumwollfarbstoffe bezeichnet, im Gegensatz zu den sogenannten adjectiven Farbstoffen, bei welchen das Gewebe der vorherigen Beizung bedarf, damit der färbende Körper auf der Faser fixirt werde.

Es kommt besonders dem Benzidin, sowie einigen homologen und analogen Basen, so dem o-Tolidin, dem p. Diamidostilben, dem 1,5-Naphtylendiamin etc., die Eigenschaft zu, durch Diazotiren und Paaren mit Phenolen oder Naphtolen und deren Sulfosäuren subtantive Farbstoffe zu liefern.

Alle diese von Diaminen sich ableitenden Körper enthalten mehrere Azogruppen und werden je nach der Zahl derselben als Dis-, Tris- u. s. w. Azoverbindungen bezeichnet. Der erste auf diese Weise bereitete Disazofarbstoff ist das von Böttiger 1884 entdeckte Congoroth; dieser Farbstoff ist das Natriumsalz der Diphenyldisazonaphtionsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N=N-C_{10}H_5<^{SO_3Na}_{NH_2} \\ | \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5<^{NH_2}_{SO_3Na} \end{array}$$

und wird erhalten durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Naphtionsäure.

Durch Kombination der verschiedenen Basen mit den Phenolen, Oxycarbonsäuren, den Naphtylaminen und deren Sulfosäuren entsteht eine ganze Reihe von Disazofarbstoffen. Dieselben können zwei Reste des gleichen Amins oder Phenols enthalten, wie das oben angeführte Congoroth, es kann aber auch die Tetrazoverbindung mit zwei verschiedenen Amin- oder Phenolmolekülen combiniert werden, wodurch Verbindungen von gemischtem Typus entstehen, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_4—N = N—C_{10}H_5\ SO_3Na\ NH_2 \\ | \\ C_6H_4—N = N—C_{10}H_5\ SO_3Na\ OH \end{array}$$

Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass der Farbenton dieser Körper mit zunehmendem Molekulargewicht von Gelb durch Rot zum Violett und Blau gesteigert wird.

Verbindungen dieser Klasse haben für die Farbentechnik eine grosse Bedeutung erlangt, zumal man einfach durch längeres oder kürzeres Eintauchen in das kochende Färbebad den Farbenton unmittelbar auf der Faser erhält.

Fassen wir den Vorgang bei der Vereinigung organischer Farbstoffe mit der Textilfaser, insofern derselbe ohne Mitwirkung von Beizstoffen erfolgt, näher ins Auge, so stehen seit geraumer Zeit zwei Anschauungen einander gegenüber. Die eine betrachtet den Färbeprocess als einen rein mechanischen Vorgang, bedingt durch eine Molekularanziehung zwischen den Gespinnstfasern und dem Farbstoffe. Dieser mechanischen Theorie steht gegenüber die chemische Auffassung. Sie stützt sich auf die längst gemachte Erfahrung, dass substantiver Färbung der Gespinnstfasern nur solche Farbkörper fähig sind, welche in ihrem Molekül salzbildende Gruppen, wie NH_2 oder OH enthalten.

Die tierische Faser soll nach dieser Anschauung, ähnlich den Amidosäuren, den Farbstoffen gegenüber bald die Rolle einer Säure, bald diejenige einer Base spielen. Die chemische Natur der Tierfasern, welche bei energischen Eingriffen ja Amidosäuren, wie Leucin, Tyrosin etc. abspalten, ist dieser Auffassung nicht ungünstig.

Eine wesentliche Stütze und zugleich weitere Ausführung hat diese Anschauung durch die sorgfältigen, quantitativ durchgeführten Arbeiten von Edm. Knecht erhalten. Derselbe zeigte, dass bei der Färbung der Woll- oder Seidenfaser mit Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen nur die Farbbase sich mit der Faser vereinigt, während die in dem Farbstoff enthaltenen Säuren quantitativ im Farbbade zurückbleibt. Ferner stellte er fest, dass bei vollständiger Ausfärbung der Wolle mit verschiedenen Farbstoffen die aufgenommenen Farbstoffmengen im Verhältnis ihrer Aequivalentgewichte oder einfacher ganzer Multipla derselben stehen.

Schwieriger ist es sich eine bestimmte Vorstellung über den Vorgang zu bilden, welcher sich bei der Färbung der Pflanzenfaser durch die substantiven Baumwollfarbstoffe abspielt. Die Cellulose besitzt eine nur wenig ausgesprochene Neigung zu chemischen Umsetzungen, sodass man ihr eine ähnliche Reactionsfähigkeit, wie der Wollen- und Seidenfaser kaum zutrauen kann und die als Lignin u. s. w. bezeichneten Begleiter der Cellulose treten bei der gebleichten Baumwolle zu sehr zurück, um ihnen eine active Rolle bei der Färbung dieses Faserstoffes zuzuschreiben. Eher wäre hier die durch den Bleichprocess entstandene Oxycellulose in Betracht zu ziehen, aber nach den Versuchen von G. Saget*) hat gerade dieser Körper zu den die Baumwolle direkt färbenden Disazokörpern keine Verwandtschaft.

Hiernach scheint nichts anderes übrig zu bleiben, als die substantive Färbung der Baumwolle für eine Wirkung molekularer Kräfte zu erklären und chemische Einwirkung von Faser und Farbstoff in diesem Falle auszuschliessen. Gegenüber einer solchen Auffassung muss es aber auffallen, dass auch die grosse Zahl der jetzt bekannten substantiven Baumwollfarbstoffe, die den Farbstoffen im Allgemeinen zukommenden salzbildenden Hydroxil- oder Amidogruppen gleichfalls enthalten.

*) Lehnes Färberzeitung 4,41, nach Mon. scient.

Es schien deshalb von einigem Interesse, zu erfahren, ob es nicht Disazokörper giebt, welche keine freie Hydroxyl- oder Amidgruppen enthalten und gleichwohl im Stande wären, die Baumwollfaser direkt zu färben.

Dies schien in der That der Fall zu sein.

Ein mit dem Namen Chrysophenin bezeichneter rotgelber Farbstoff, welcher durch Diazotirung von p. Diamidostilbendisulfosäure, Vereinigung mit Phenol und darauf folgende Aetherificirung entsteht, wird in den Lehrbüchern*) auf Grund seiner Bildungsweise als neutraler Diäthyläther beschrieben und formulirt:

$$\begin{array}{l} CH—C_6H_3\ SO_3Na—N = N—C_6H_4OC_2H_5 \\ \| \\ CH—C_6H_3\ SO_3Na—N = N—C_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Ebenso wäre das seit einiger Zeit in den Handel gebrachte Diamingoldgelb, welches sich von einer Diamidonaphtalindisulfosäure in entsprechender Weise ableitet, als neutraler Aether aufzufassen.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Richard Meyer habe ich daher unternommen, oben erwähnte Farbstoffe näher zu untersuchen. Das hierzu nötige Material wurde von den Firmen A. Leonhardt & Co. und L. Casella & Co. in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Bevor wir uns mit der Untersuchung dieser Farbstoffe beschäftigen, ist es von Interesse, die Darstellung derselben kennen zu lernen. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Chrysophenins**) dient das p. Diamidostilben resp. die p. Diamidostilbendisulfosäure; diese wird diazotirt und dann mit zwei Molekülen Phenol combinirt. Man erhält so einen als Brillantgelb bezeichneten rotgelben Farbstoff, welchem nach seiner Bildungsweise die Formel

$$\begin{array}{l} CH—C_6H_3—SO_3Na—N = N—C_6H_4OH \\ \| \\ CH—C_6H_3—SO_3Na—N = N—C_6H_4OH \end{array}$$

zu erteilen ist.

*) G. Schultz & P. Julius, Tabellen II. Auflage S. 38. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. II. Aufl. B. 2, 277. R. Möhlau, Org. Farbstoffe S. 115.

**) A. Leonhardt & Co., D. R. P., 38735. 29. Januar 1886.

Das Brillantgelb hat nun die unangenehme Eigenschaft, dass es nicht alkaliecht ist, denn auf Zusatz von Natronlauge zu einer Farbstofflösung wird diese kirschrot.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wird das Brillantgelb alkyliert. Die in der Patentschrift angegebenen Mengenverhältnisse entsprechen der Aufnahme von zwei Aethylgruppen.

Die Alkylirung wird durch Bromäthyl und 30% Natronlauge unter Druck im Autoklaven ausgeführt, das unverändert gebliebene Brillantgelb beseitigt man einfach durch Behandeln des erhaltenen Produktes mit verdünnter Natronlauge und zwar so lange, bis die rote Färbung im Filtrat verschwindet, worauf man mit kaltem Wasser das Alkali verdrängt.

Aehnliche Farbstoffe wie die Diamidostilbendisulfosäure liefert auch die durch Nitrirung und darauf folgende Amidirung der 2. 6-Naphtalindisulfosäure zu erhaltende Diamidonaphtalindisulfosäure:

$$C_{10}H_4\,(SO_3H)_2\,(NH_2)_2.$$

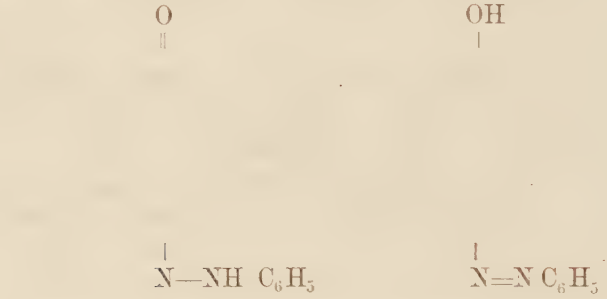
Diese lässt sich mittelst salpetriger Säure in eine gelbe, unlösliche Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit den üblichen Componenten in normaler Weise zu Disazofarbstoffen verbindet.*) Durch Combination mit Phenol erhält man einen dem Brillantgelb entsprechenden Oxyazokörper, und durch Aethylirung desselben einen unter dem Namen Diamingoldgelb in den Handel gebrachten substantiven Baumwollfarbstoff. Derselbe ist offenbar dem Chrysophenin vollkommen analog und wäre demnach zu formuliren:

$$C_{10}H_4\,(SO_3\,Na)_2 < \begin{matrix} N = N-C_6H_4\,OC_2H_5 \\ N = N-C_6H_4\,OC_2H_5 \end{matrix}$$

Die färbenden Eigenschaften des Chrysophenins und des Diamingoldgelbs liessen sich mit der ätherartigen Natur dieser Körper vielleicht vereinigen, wenn man auf sie eine Anschauungsweise anwenden wollte, welche seit mehreren Jahren vielfach diskutirt worden ist.

*) L. Casella & Co. D. R.-P. 61174, 28. August 1890.

Seitdem durch Zincke und Bindewald die wichtige Thatsache festgestellt wurde, dass die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Naphtochinon entstehende Verbindung identisch ist, mit dem aus Diazobenzol und α-Naphtol entstehenden Farbstoff

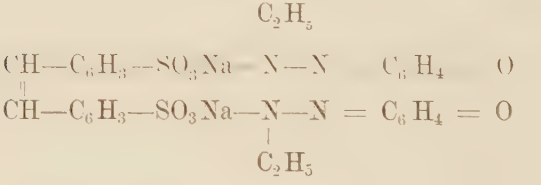


Hydrazon des α-Naphtochinons | Benzolazo α-Naphtol

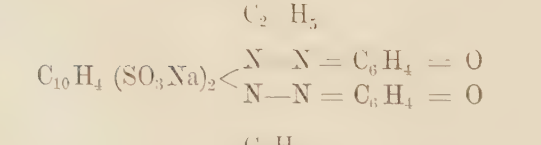
ist von verschiedenen Seiten die Ansicht vertreten worden, es seien die durch Vereinigung von Diazokörpern mit Phenolen entstehenden Farbstoffe keine wahren Azoverbindungen, sondern Hydrazone.

Hiernach könnte man geneigt sein, die genannten Körper folgendermassen zu formuliren:

Chrysophenin



Diamingoldgelb



Sie enthielten in diesem Falle auch keine OH-Gruppen, an ihrer Stelle aber zwei Aethylaminreste, denen man vielleicht auch in dieser Verbindung basische Eigenschaften zuschreiben könnte.

Damit zwischen beiden Formeln entschieden werden kann, ist es nötig, die beiden Körper einer reduzirenden Spaltung zu unterwerfen, um aus den Spaltungsprodukten Aufschluss über die Natur der Farbstoffe zu erhalten.

Es wären in dem einen Falle für den Hydrazonkörper folgende Spaltungsprodukte zu erwarten:

$$CH—C_6H_3—SO_3Na—NHC_2H_5$$

$$CH—C_6H_3—SO_3Na—NHC_2H_5$$

Diäthyldiamidostilbendisulfosäure und

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

p. Amidophenol.

Im zweiten Fall beim normalen Azokörper

$$CH—C_6H_3—SO_3Na—NH_2$$

$$CH—C_6H_3—SO_3Na—NH_2$$

Diamidostilbendisulfosäure und

$$C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$$

p. Amidophenetol.

Beim Diamingoldgelb wären die Reduktionskörper ganz analog resp. die gleichen.

Für die Hydrazonverbindung:

$$C_{10}H_4<\begin{matrix}SO_3Na—NHC_2H_5\\SO_3Na—NHC_2H_5\end{matrix}$$

Diäthylamidonaphtalindisulfosäure und

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

p. Amidophenol.

Für die Azoverbindung:

Diamidonaphtalindisulfosäure

$$C_{10}H_4\begin{matrix}SO_3Na—NH_2\\SO_3Na—NH_2\end{matrix}\text{ und}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$$

p. Amidophenetol.

Der Reduktionsversuch mit dem Chrysophenin ergab aber p. Amidophenetol und Diamidostilbendisulfosäure, woraus das Nichtvorhandensein der chinoiden Struktur des Chrysophenins hervorgeht, da man in diesem Falle von molekularer Umlagerung der Azoverbindungen absehen muss. Das gleiche Ergebnis wurde auch beim Diamingoldgelb gefunden.

Ein weiterer Versuch brachte nun die Aufklärung, dass bei der Spaltung neben p. Amidophenetol auch Amidophenol entstanden war. Hieraus war zu schliessen, dass der Farbstoff neben einem alkylirten noch ein freies Phenolhydroxyl enthalten musste.

Da die Reduktion von besonderer Wichtigkeit ist, so soll sie im folgenden ausführlich beschrieben werden.

Spaltung des Chrysophenins.

10 gr. Chrysophenin wurden in wenig heissem Wasser, soweit es möglich ist, gelöst, dann am besten Eisessig und Zinkstaub zugegeben und so lange gekocht, bis die Lösung nahezu entfärbt war. Salzsäure ist nicht zweckmässig anzuwenden, weil dadurch ein starkes Aufschäumen entsteht.

Man filtrirt nun vom Zinkstaub ab, wobei die etwas gelbliche Lösung leicht eine dunklere Farbe annimmt, was man dadurch vermeiden kann, dass man dem Filtrat etwas Zinkstaub zusetzt.

Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach einigem Stehen die Diamidostilbendisulfosäure als ein hellgelbgraues Krystallpulver aus. Sie wurde einerseits durch ihre Wasser-

unlöslichkeit charakterisirt, dann wurde sie zur Reindarstellung in das Natronsalz übergeführt, welches in Wasser leicht löslich ist; beim Zusammengiessen einer heissen Lösung dieses Salzes mit heisser, verdünnter Salzsäure, scheidet sie sich in mikroskopischen Nadeln ab.

Es handelte sich nun um die Trennung und Isolirung der beiden Amidophenole, was in Folge der leichten Zersetzbarkeit des p. Amidophenols einige Schwierigkeiten bereitete. Namentlich musste berücksichtigt werden, dass p. Amidophenol noch schwachsaure Eigenschaften besitzt und in Aether unlöslich ist, dagegen p. Amidophenetol sich als Base verhält.

In die von der Diamidostilbendisulfosäure abfiltrirte, essigsaure Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das Zink zu entfernen; dann setzt man Soda in einigem Ueberschuss zu und schüttelt darauf sogleich mit einer Mischung von 2 Theilen Aether*) und 1 Theil Alkohol aus, welche beide Amidokörper aufnimmt. Der Alkoholzusatz ist notwendig, weil sonst das p. Amidophenol nicht in Lösung geht.

Beide Phenole müssen jetzt von einander getrennt werden, hierbei wird die oben erwähnte schwachsaure Eigenschaft des p. Amidophenols benutzt; man giebt daher Natronlauge zum alkoholisch-ätherischen Auszug und schüttelt damit aus, wodurch das p. Amidophenol aufgenommen wird, das p. Amidophenetol dagegen im Aether zurückbleibt. Das Ausschütteln muss mehrere Male vorgenommen werden, um eine vollständige Trennung beider Körper zu erzielen. Die alkalische Lösung des p. Amidophenols wird nun mit Essigsäure schwach angesäuert, dann durch Soda das p. Amidophenol abgeschieden und wieder mit einer ätherisch-alkoholischen Mischung ausgeschüttelt.

Diese Operationen müssen sehr schnell und bei möglichst beschränktem Luftzutritt ausgeführt werden, da das Amido-

*) Es wurde für diesen Zweck ein als Aether absol. puriss. Ph. G. III, d. 0,720 bezeichnetes Produkt benutzt; bei Anwendung eines weniger reinen Aethers wird das Amidophenol schnell verharzt.

phenol in freiem Zustande sich ausserordentlich leicht zersetzt. Man führt es daher zweckmässig sogleich in das salzsaure Salz über, indem man den ätherisch-alkoholischen Auszug mit Salzsäure ausschüttelt und die so erhaltene Lösung des Chlorhydrats im Schwefelwasserstoffstrom eindampft.

Die Isolirung des p. Amidophenetols bereitet weiter keine Schwierigkeiten, man entzieht es der oben erhaltenen alkoholisch-ätherischen Lösung mit Salzsäure, worauf sich beim Eindampfen das salzsaure p. Amidophenetol in rhombisch tafelförmigen Krystallen abscheidet. Dieselben schmolzen bei 236—237°, nach C. Liebermann und v. Konstanecki*) liegt der Schmelzpunkt bei 234°.

Die Chlorhydrate der beiden Amidophenole sind schon durch ihr Aeusseres leicht zu unterscheiden, zudem wird das Amidophenetol durch Natronlauge als Oel abgeschieden, Amidophenol durch Natriumcarbonat aus der concentrirten Lösung in den bekannten schimmernden Blättchen erhalten. Mit Eisenchlorid geben beide violette Färbungen; als recht geeignet zur Erkennung des p. Amidophenols erwies sich die Thionolinreaction mittelst Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, welche beim Amidophenetol ausbleibt. Am schärfsten konnte aber das Amidophenol durch Ueberführung in das Dibenzoat $C_6H_4OC_7H_5ONHC_7H_5O$ nach der Schotten-Baumannschen Methode charakterisirt werden.

Das Dibenzoat bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, mikroskopische, büschelförmig gruppirte Nadeln. Der Schmelzpunkt lag übereinstimmend mit einer Angabe von A. Ladenburg**) und mit einem zu diesem Zweck dargestellten Versuchspräparat bei 231°.

Spaltung des Diamingoldgelb.

Die Spaltung wurde in gleicher Weise beim Chrysophenin vorgenommen und führte einerseits zum Amidophenol und Amidophenetol, andererseits zur 2.6-Diamidonaphta-

*) B. d. d. chem. Ges. 17,884.
**) B. d. d. chem. Ges. 9,1529.

lindisulfosäure, welche mit Eisenchlorid eine charakteristische blaue Färbung giebt, wodurch sie identificirt wurde.

Die beschriebenen Spaltungsversuche machen es sehr wahrscheinlich, dass im Chrysophenin und Diamingoldgelb neben der Aethoxylgruppe noch ein freies Phenolhydroxyl vorhanden sei. Die analytische Untersuchung hat diese Ansicht vollauf bestätigt.

Chrysophenin.

Das Chrysophenin kommt in Form eines rothgelben in kaltem Wasser schwer in heissem Wasser leichter löslichen Pulvers in den Handel. Durch Salzsäure wird aus einer Lösung des Chrysophenins die freie Farbsäure in Form eines violettbraunen Niederschlages abgeschieden. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe, auf Zusatz von Wasser zur Lösung scheidet sich ein blauvioletter Niederschlag ab. Natronlauge erzeugt einen flockigen braungelben Niederschlag, der Farbenton verändert sich aber nicht mehr nach Rot, wodurch die Alkaliechtheit des Chrysophenins bedingt ist.

Die freie Farbstoffsäure, sowie das Natriumsalz konnten nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Dagegen lieferte die heisse verdünnte wässerige Lösung des letzteren mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge, von denen einige bei Siedehitze löslich sind und sich beim Erkalten krystallinisch abscheiden.

Es gab:

Chlorbaryum: sofort einen rotgelben amorphen Niederschlag;

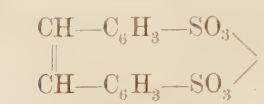
Magnesiumsulfat: nach einigem Stehen rotbraune mikroskopische Nadeln;

Zinksulfat: ähnlich dem vorigen, unter dem Mikroskop lange, zum Teil sternförmig gruppirte Nadeln; Cadmiumsulfat desgl.

Kupfersulfat: olivbraune, mikroskopische Nadeln.

Das Kupfersalz erschien zur Analyse am besten geeignet.

Diese führte zu der erwarteten Formel:



$C_{28}\ H_{22}\ S_2\ N_4\ O_8\ Cu.$

Einem Diäthylbrillantgelb würde die Formel:

$$C_{30}\ H_{26}\ S_2\ N_4\ O_8\ Cu$$

entsprechen.

Zur Analyse wurde das Salz im Xylolbade getrocknet.

1. 0,2415 gr. ergaben 0,444 gr. CO_2 und 0,0795 H_2O
2. 0,131 gr. „ 0,2415 gr. CO_2 und 0,0410 „
3. 0,145 gr. „ bei 18° und 752 mm 10,7 ccm N
4. 0,194 gr. „ 0,1395 gr. $BaSO_4$
5. 0,29975 gr. „ 0,03425 gr. CuO.

	Berechnet für:		Gefunden:
$C_{30}\ H_{26}\ S_2\ N_4\ O_3\ Cu$;		$C_{28}\ H_{22}\ S_2\ N_4\ O_8\ Cu$	
C	51,61%	50,19%	50,28%, 50,14%
H	3,73%	3,28%	3,48%, 3,65%
N	8,03%	8,36%	8,48%
S	9,17%	9,56%	9,88%
Cu	9,09%	9,47%	9,12%

Bei der Analyse dieses und der folgenden Körper war es notwendig, Kupferspiralen von 30 cm. Länge, sowie noch eine Silberspirale vorzulegen und ausserdem die Verbrennung recht langsam zu leiten, da sonst das im Chlorcalciumrohr condensirte Wasser stets saure Reaktion zeigte.

Diamingoldgelb.

Dieser Farbstoff ist dem Chrysophenin durchaus ähnlich. Er löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter; Salzsäure scheidet aus der rotgelben Lösung des Natriumsalzes die freie Farbsäure in Form eines olivbraunen Niederschlages ab. Metallsalze erzeugen ähnliche Fällungen wie beim Chrysophenin, doch sind dieselben schwerer löslich und kaum krystallinisch. Dagegen konnte aus dem dextrinhaltigen Handelsprodukte durch Extraction mit Alkohol, das

Natriumsalz in Form feiner gelbroter Nädelchen erhalten werden.

Die Analyse dieses Salzes führte übereinstimmend mit dem beim Chrysophenin erhaltenen Resultate, zu der Formel eines einseitig äthylirten Disazokörpers

$$C_{10}H_4 < \begin{matrix} SO_3Na—N = N—C_6H_4OH \\ SO_3Na—N = N—C_6H_4OC_2H_5. \end{matrix}$$

Die Gesammtformel dieser Verbindung ist $C_{24}H_{18}S_2N_4O_8Na$; diejenige der Diäthylverbindung wäre $C_{26}H_{22}S_2N_4O_8Na_2$.

Vor der Verbrennung wurde das Natriumsalz im Xylolbade getrocknet.

1. 0,1475 gr. ergaben 0,260 gr. CO_2 und 0,0441 gr. H_2O.
2. 0,135 „ „ 0,2385 gr. CO_2 „ 0,0392 „ H_2O.
3. 0,142 „ „ bei 22° und 758 mm. 12,0 ccm N.
4. 0,212 „ „ 0,0515 $NaSO_4$.

	Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{26}H_{22}S_2N_4O_8Na_2$;		$C_{24}H_{18}S_2N_4O_8Na_2$		
C	49,68%	48,00%	48,07%	48,18%.
H	3,50%	3,00%	3,32%	3,22%.
N	8,91%	9,33%	9,61%	
Na	7,32%	7,67%	7,88%	

Nachdem sich so die beiden technisch bereiteten Farbstoffe als Monalkylderivate erwiesen hatten, erschien es notwendig, den Verlauf der Alkylirung bei mehrfach hydroxylirten Azokörpern von symmetrischem Bau durch eigene Erfahrung kennen zu lernen. Zu diesem Behufe wurde zunächst das Brillantgelb benzylirt. Es wurde dabei nach den Angaben der oben angeführten Patentschrift verfahren, nur wurde für die Operation nicht ohne weiteres das technische Brillantgelb verwendet, sondern dieses erst durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Farbstoff wurde so in kleinen glänzenden Prismen erhalten.

Zum Zwecke der Benzylirung wurden 6,2 gr. des gereinigten Brillantgelb in 2,5 gr. 30% Natronlauge gelöst, was den beiden Hydroxylgruppen entspricht, dann 3 gr.

Benzylchlorid einen kleinen Ueberschuss darstellend, zugegeben und in alkoholischer Lösung 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei schied sich das Benzylprodukt als gelber Farbstoff aus; derselbe wurde aufs Filter gebracht, das überschüssige Benzylchlorid mit Alkohol entfernt und mit Natronlauge das unveränderte Brillantgelb weggewaschen, bis die Lösung gelb ablief, dann wurde mit kaltem Wasser das Alkali beseitigt.

Die Salze des benzylirten Brillantgelb sind sehr schwer löslich und meist amorph, auch das Natriumsalz löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter.

Durch Natronlauge wird aus der letzteren Lösung ein rotgelber, flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher sich auch beim Verdünnen und Kochen der Flüssigkeit nicht wieder löst; wahrscheinlich hat die Bildung eines unlöslichen Natronsalzes stattgefunden von folgender Formel:

$$\begin{array}{l} CH—C_6H_3—SO_3Na—N = N—C_6H_4ONa \\ \| \\ CH—C_6H_3—SO_3Na—N = N—C_6H_4OC_7H_7 \end{array}$$

Aus Alkohol konnte das Natronsalz des Farbstoffes in feinen glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden; dieselben wurden zur Analyse verwendet.

Auch in diesem Falle wurden Zahlen erhalten, welche zur Formel eines Monoäthers

$$\begin{array}{l} CH—C_6H_3—SO_3Na—N = N—C_6H_4OH \\ \| \\ CH—C_6H_3—SO_3Na—N = N—C_6H_4OC_7H_7 \end{array}$$

stimmen.

Die Gesammtformel des einfach benzylirten Brillantgelbes ist $C_{33}H_{21}S_2N_4O_8Na_2$; diejenige der Dibenzylverbindung wäre $C_{40}H_{30}S_2N_4O_8Na_2$.

Die Verbrennung der im Xylolbade getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

1. 0,116 gr. ergaben 0,2345 gr. CO_2 und 0,035 gr. H_2O
2. 0,124 „ „ 0,2525 „ „ „ 0,040 „ „
3. 0,136 „ „ bei 26° und 758 mm. 9,30 ccm. N
4. 0,170 „ „ 0,03432 Na_2SO_4.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{40}H_{30}S_2N_4O_8Na_2$;	$C_{33}H_{24}S_2N_4O_8Na_2$		
C	59,70%	55,46%	55,13%	55,53%
H	3,73%	3,36%	3,35%	3,58%
N	6,96%	7,84%	7,65%	
Na	5,72%	6,44%	6,54%	

Es wurde nun mit dem benzylirten Brillantgelb ein Spaltungsversuch mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt, wobei sich ein dem früheren analoges Resultat ergab; es konnte neben einem p. Benzylamidophenol gewöhnliches p. Amidophenol nachgewiesen werden.

Da der p. Amidobenzyläther des Phenols bislang noch nicht beschrieben ist, so habe ich denselben dargestellt, um ihn mit dem erhaltenen Spaltungsprodukte identificiren zu können.

p. Amidophenolbenzyläther

$$C_6H_4\begin{cases}OC_7H_7 & 1\\ NH_2 & 1\end{cases}$$

10 gr. Nitrophenol wurden in Wasser gelöst und die berechnete Menge Kalilauge zugesetzt, worauf sich das p. Nitrophenolkalium in goldgelben Nadeln abscheidet.

Das Kalisalz wird dann in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Benzylchlorid, mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der p. Nitrophenolbenzyläther in langen farblosen Prismen aus. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt und der Schmelzpunkt zu 105° gefunden.

Zur Reduktion dieses Nitrokörpers durfte Zinn und selbst verdünnte Salzsäure nicht genommen werden, weil sich bei einem Versuch herausstellte, dass dadurch die Benzylgruppe abgespalten wird. Ich verwendete aus diesem Grunde Eisenpulver und Essigsäure in geringem Ueberschuss. Die Reduktion ging so glatt von statten, wobei eine vorübergehende Rotfärbung eintrat; auf Zusatz von Wasser zu der Lösung fiel der freie p. Amidophenolbenzyläther aus, er wurde aufs Filter gebracht, um ihn von der überschüssigen Essigsäure möglicht befreien zu können. Der Niederschlag

wurde nun mit Sodalösung versetzt, um noch anhaftendes Eisen als Carbonat abzuscheiden und dann mit Wasser ausgekocht, letzteres geschah am Rückflusskühler, da der Körper mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus dem Filtrat schied sich nach einiger Zeit das benzylirte Amidophenol ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und zwar wieder am Rückflusskühler wurde der Körper gereinigt und in silberglänzenden Blättchen erhalten. Sein Schmelzpunkt ist 57°.

In Alkohol und Aether ist er ziemlich leicht löslich und aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er gleichfalls in seidenglänzenden Täfelchen. Hinsichtlich seines Krystallhabitus und Aeusseren zeigt er eine grosse Aehnlichkeit mit dem Benzidin, am Licht und an der Luft färbt er sich auch wie dieses leicht dunkel.

Chlorkalklösung erzeugt eine rotviolette Färbung, ebenso Eisenchlorid, welches aus der Lösung nach einigem Stehen braune Flocken abscheidet.

Eine Stickstoffbestimmung der im Vacuumexsiccator getrockneten Krystalle des p. Amidophenolbenzyläthers führte zur Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_7H_7 \\ NH_2 \end{cases}$$

0,095 gr. ergaben bei 14° und 748 mm. 5,6 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,02%	6,82%

Es erschien jetzt wünschenswerth, auch das Verhalten eines nicht sulfurirten Dioxydisazokörpers bei der Alkylirung kennen zu lernen; ich wählte dazu das Diphenyldisazophenol. Da sich über diesen Körper in der Litteratur keine näheren Angaben finden, so sollen im folgenden seine Darstellung und seine Eigenschaften beschrieben werden.

Diphenyldisazophenol.

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N=N-C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4-N=N-C_6H_4OH \end{array}$$

Der Körper, von dem man ausgeht, ist das Benzidin; dasselbe wird zu dem Zwecke aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man es in Form der bekannten, silberglänzenden Blättchen erhält. Die Krystalle dürfen nicht an freier Luft getrocknet werden, weil sie sich leicht dunkel färben, sondern am besten auf Thonplatten im Vacuumexsiccator.

Auf die Reinheit des Benzidins kommt es bei der Darstellung des Diphenyldisazophenols ganz besonders an, da man sonst den Körper gar nicht oder kaum krystallisirt erhält. Zur Diazotirung wurden 9,5 gr. krystallisirtes Benzidin in wenig heissem Wasser gelöst, dann die für 4½ Moleküle berechnete Menge Salzsäure zugesetzt, worauf sich das salzsaure Benzidin abscheidet.

Man giebt jetzt so viel Wasser zu, bis das Salz gelöst ist und trägt unter guter Eiskühlung 7 gr. Natriumnitrit ein, es bildet sich dann das Diphenyltetrazochlorid; dieses wird nun sogleich in eine alkalisch zu haltende Phenollösung gebracht. Nach einiger Zeit krystallisirt aus der rotbraunen Flüssigkeit das Natronsalz des Diphenyldisazophenols in broncefarbenen, metallisch glänzenden Blättchen.

Man scheidet jetzt durch Essigsäure das freie Diphenyldisazophenol als einen olivengrünen, amorphen Niederschlag ab; derselbe wird colirt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen. Um das Diphenyldisazophenol rein zu erhalten, muss man es wieder in das Natronsalz überführen; man setzt zuerst verdünnte Natronlauge zu, worin sich der Disazokörper mit kirschroter Farbe löst, dann macht man stark alkalisch und lässt dann das Natronsalz sich abscheiden. Man saugt die Krystalle ab, und versetzt sie mit Essigsäure, wobei man ein gereinigtes Produkt als hellolivgrünen Niederschlag erhält. Dieses Verfahren muss unter Umständen, wenn der freie Körper noch eine dunkle Farbe behalten hat, wiederholt werden.

Das Natronsalz als solches konnte nicht isolirt werden, da es beim Auswaschen mit Wasser, Alkohol etc., wodurch

es von anhaftendem Alkali befreit werden sollte, sich zersetzte, indem die freie Säure sich wieder bildete; dagegen leistet es zur Reindarstellung des Körpers gute Dienste. In heissem Alkohol ist der freie Disazokörper ziemlich löslich und man erhält ihn daraus in grünen, metallisch glänzenden Blättchen.

Seine Bildungsweise in Gleichungsform ausgedrückt, ist folgende:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}NH_2\,HCl \\ | \\ C_6H_4{-}NH_2\,HCl \end{array} + \begin{array}{l} NOOH \\ NOOH \end{array} = 4\,H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N = N{-}Cl \\ | \\ C_6H_4{-}N = N{-}Cl \end{array}$$

Das Diphenyltetrazochlorid wird nun mit 2 Molekülen Phenol in alkalischer Lösung combinirt;

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N = NCl \\ | \\ C_6H_4{-}N = NCl \end{array} + 2\ C_6H_5ONa = 2\ Na\ Cl. +$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N = N{-}C_6H_4OH \\ C_6H_4{-}N = N{-}C_6H_4OH \end{array}$$

oder in aufgelöster Form geschrieben:

$$N = N{-}C_6H_4OH$$

$$N = N{-}C_6H_4OH$$

Eine Stickstoffbestimmung des Körpers bestätigte die Formel $C_{24} H_{18} N_4 O_2$.

0,132 gr. lieferten bei 20° und 762 mm. 16,60 ccm. N

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,21%	14,52%

Das Diphenyldisazophenol ist in Wasser absolut unlöslich, in den meisten anderen Lösungsmitteln nur schwierig; conc. Schwefelsäure löst es mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet; Natronlauge löst mit kirschroter Farbe, wobei sich nach kurzer Zeit das Natronsalz in den bereits erwähnten broncefarbenen Blättchen abscheidet.

Um nun darzuthun, ob sich bei der Aetherificirung ein saurer Monoäther oder ein neutraler Aether des Diphenyldisazophenols bildet, ist der Körper zuerst in die Benzylverbindung übergeführt worden.

Benzylirung des Diphenyldisazophenols.

2,4 gr. des Farbstoffes werden in der für zwei Hydroxylgruppen berechneten Menge 30% Natronlauge gleich 1,48 gr. gelöst, dann 2,1 gr. Benzylchlorid und 50 ccm. Alkohol hinzugegeben und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Bei der Benzylirung verschwindet die rote Lösung und es bildet sich ein rotbrauner Aether des Diphenyldisazophenols; sobald die rote Farbe des Natronsalzes nicht mehr zu erkennen ist, kann man die Benzylirung als beendigt ansehen. Da die Aetherificirung eine vollständige war und trotzdem die Flüssigkeit noch alkalisch reagirte, so war schon zu vermuten, dass eine Umsetzung nur zwischen einem Molekül Natronlauge und einem Molekül Benzylchlorid stattgefunden habe und durch die überschüssige Natronlauge eine partielle Verseifung des Benzylchlorids zu Benzylalkohol vor sich gegangen ist entsprechend folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{l} C_6 H_4 - N = N - C_6 H_4 OH \\ | \\ C_6 H_4 - N = N - C_6 H_4 OH \end{array} + \begin{array}{c} Na\,OH \\ \\ Na\,OH \end{array} + \begin{array}{c} C_6 H_5 CH_2 Cl \\ \\ C_6 H_5 CH_2 Cl \end{array}$$

$$= 2\,NaCl + H_2O + C_6H_5CH_2OH + \begin{matrix} C_6H_4 - N = N - C_6H_4OC_7H_7 \\ | \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_4OH. \end{matrix}$$

Es würde demnach eine Monobenzylverbindung entstanden sein.

Der Benzyläther wurde aufs Filter gebracht, mit alkalihaltigem Wasser behandelt, um jede Spur von unverändertem Diphenyldisazophenol zu beseitigen, dann das überschüssige Benzylchlorid durch Alkohol entfernt und endlich mit Wasser die Natronlauge verdrängt.

Da das Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion längere Zeit erfordert, weil dem Körper hartnäckig Alkali anhaftet, so kommt man mit verdünnter Essigsäure, welche ihn nicht verändert, am schnellsten zum Ziele.

Der Benzyläther besitzt eine braungelbe Farbe, welche beim Trocknen wesentlich dunkler wird. Krystallisirt konnte er nur aus einer heissen Lösung von Alkohol und Nitrobenzol erhalten werden, die zweckmässig in einem solchen Verhältnis stehen muss, dass er sich klar darin auflöst; beim Erkalten scheiden sich feine rotgelbe metallisch glänzende Blättchen aus.

In den meisten Lösungsmitteln ist der Körper wenig oder gar nicht löslich, etwas in siedendem Xylol und Toluol, woraus aber keine Krystalle zu erhalten waren.

Essigsäure und verdünnte Salzsäure verändern ihn nicht, conc. Schwefelsäure löst ihn wie den freien Dioxykörper mit rotvioletter Farbe die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

In Natronlauge ist der Körper dagegen unlöslich; der in wässeriger Lösung suspendirte, krystallisirte Benzyläther wird durch Alkali rothbraun und amorph, indem ein unlösliches Natronsalz gebildet wird, weil noch eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist. Beim Auswaschen mit Wasser zersetzt sich das Salz wieder und es hinterbleibt der freie Diphenyldisazophenolbenzyläther.

Die Analyse führte auch in diesem Falle zur Formel eines Monobenzylkörpers:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N = N{-}C_6H_4OCH_2C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad = C_{31}H_{24}N_4O_2 \\ C_6H_4{-}N = N{-}C_6H_4OH \end{array}$$

Einem zweifach benzylirten Diphenyldisazophenol würde die Formel $C_{38}H_{30}N_4O_2$ zukommen.

Es wurde der aus Nitrobenzol umkrystallisirte mit kaltem Alkohol gewaschene und bei 110° getrocknete Körper analysirt.

1 0,1444 gr. ergaben 0,4083 gr. CO_2 und 0,0685 gr. H_2O
2. 0,1404 „ „ 14,40 ccm. N bei 18° und 763 mm.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{38}H_{30}N_4O_2$	$C_{31}H_{24}N_4O_2$	
C = 79,44%	76,85%	77,11%
H = 5,22%	4,85%	5,27%
N = 9,75%	11,57%	11,93%

Um endlich noch einen weiteren Beleg für die Bildung einseitig alkylirter Körper zu erhalten, wurde auch der Aethyläther des Diphenyldisazophenols hergestellt.

Aethylirung des Diphenyldisazophenols.

2,4 gr. Diphenyldisazophenol wurden in 1,48 gr. 30% Natronlauge, welche Menge den beiden Hydroxylgruppen entspricht, gelöst, dann 2,5 gr. Jodäthyl hinzugegeben und in alkoholischer Lösung 1½ 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die rote Lösung des Natronsalzes nimmt dabei eine rotgelbe Farbe an und es scheidet sich das Aethylirungsprodukt als orangefarbener Körper aus.

Die Umsetzung der Verbindungen ist eine vollständige, was an dem Farbenumschlag der Lösung zu erkennen ist und da diese auch hier wieder alkalisch reagirte, so konnte angenommen werden, dass nur ein Molekül des Natronsalzes mit dem Aethyljodid in Reaktion getreten sei und die überschüssige Natronlauge einen Teil desselben verseift hatte.

Der Vorgang wäre nach folgender Gleichung zu formuliren:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N = N-C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4-N = N-C_6H_4OH \end{array} + 2\,NaOH + 2\,C_2H_5J =$$

$$2\,NaJ + H_2O + C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_4-N = N-C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4-N = N-C_6H_4OH \end{array}$$

Nachdem der äthylirte Körper aufs Filter gebracht ist, wird er um etwa vorhandenes unverändertes Diphenyldisazophenol zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge behandelt, mit Alkohol das Jodäthyl beseitigt und mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen.

Das freie Monoäthyldiphenyldisazophenol hat eine hellgelbe Farbe, die aber beim Trocknen schnell dunkler wird. Er wurde aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol, die wieder in dem Verhältnis genommen werden muss, dass der Körper in der Hitze sich klar darin löst, in gelben, flimmernden Blättchen erhalten. Da der Körper sich in Alkohol relativ leichter löst, als die Benzylverbindung, so wurde zur Verdrängung des Nitrobenzols mit Aether nachgewaschen.

Der Diphenyldisazophenoläther ist in Wasser absolut unlöslich, hinsichtlich seiner Löslichkeit in anderen Mitteln steht er zwischen dem freien Dioxydisazokörper und dem Benzyläther desselben.

Conc. Schwefelsäure erzeugt auch hier eine rotviolette Färbung, die auf Wasserzusatz verschwindet; Essigsäure und verdünnte Salzsäure verändern ihn nicht.

Setzt man Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung des Körpers, so scheiden sich rotgelbe Flocken aus, was auf Bildung eines unlöslichen Natronsalzes schliessen lässt, bedingt durch die Existenz einer noch freien Hydroxylgruppe. Beim Behandeln mit Wasser zersetzt es sich wieder und es hinterbleibt die freie ätherificirte Verbindung.

Was die färbenden Eigenschaften der drei Körper anbetrifft, so sind dieselben schwach, da ihre Löslichkeit in Alkohol eine geringe ist und weil ein Hauptfaktor die

Sulfogruppen fehlen, wodurch die Wasserlöslichkeit ausgeschlossen ist.

Die Analyse ergab auch hier wieder, dass es der Monoäther des Diphenyldisazophenols ist, von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4—N = N—C_6H_4OC_2H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad = C_{28}H_{26}N_4O_2 \\ C_6H_4—N = N—C_6H_4OH \end{array}$$

Dem Diäther würde die Formel $C_{26}H_{22}N_4O_2$ zukommen.

0,124 gr. ergaben 14,40 ccm. bei 14° und 744 mm.

	Berechnet für:		Gefunden:
$C_{28}H_{26}N_4O_2$;	$C_{26}H_{22}N_4O_2$		
N	12,44%	13,27%	13,37%

Demnach haben sich in den untersuchten Fällen die Alkylderivate symmetrisch constituirter Dioxyazokörper als unsymmetrische Monoäther erwiesen. Sie enthalten noch eine Hydroxylgruppe und machen in diesem Punkte durch ihr Verhalten zur Textilfaser keine Ausnahme von den bisherigen Erfahrungen. Auffallend ist immerhin, dass die Anwesenheit der Hydroxylgruppe diesen Verbindungen kaum saure Eigenschaften verleiht. Indessen steht diese Thatsache doch nicht vereinzelt da, ebenso wenig wie die Bildung der Monoäther an Stelle der zu erwartenden Biderivate.

So erinnern die mitgeteilten Erfahrungen an das Verhalten der Hydrazomesoxalsäure (Benzolazomalonsäure) einer zweibasischen, symmetrisch gebauten Säure, welche ebenfalls nur einen sauren Monoäthylester liefert*) etc.

Uebrigens ist auch noch ein Disazofarbstoff bekannt, der in seiner Constitution mit den beschriebenen verglichen werden kann.

Es ist dies das Diamingelb N**) von der Formel

$$\begin{array}{l} C_2H_5O—C_6H_3—N = N—C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4—N = N—C_6H_3{<}^{COONa}_{OH} \end{array}$$

*) R. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1241.

**) C. Casella & Co. D. R. P. 44209, 46134; R. Möhlau, org. Farbstoffe S. 355.

Dieser Farbstoff entsteht durch Combination eines Moleküls Tetrazoäthoxydiphenylchlorid mit einem Molekül Phenol und einem Molekül Salicylsäure in alkalischer Lösung und Aethylirung des erhaltenen Disazofarbstoffes.

Wie aus der Formel ersichtlich, hat sich bei der Alkylirung ein saurer Monoäther gebildet und es besteht noch ein freies Hydroxyl der Salicylsäure, trotzdem wird der Farbstoff als alkaliecht bezeichnet.

Die Richtigkeit der obigen Formel ergiebt sich aus einem in der Patentschrift angeführten Reduktionsversuche. Bei demselben wurden als Spaltungsprodukte des Diamingelb N erhalten:

$$C_2H_5O—C_6H_3(—NH_2)—C_6H_4—NH_2$$

Diamidoäthoxydiphenyl und

$$H_2N—C_6H_4OC_2H_5 \qquad H_2N—C_6H_3(OH)(COOH)$$

p. Amidophenetol p. Amidophenol-o-Carbonsäure.

Dieses Resultat entspricht vollkommen den oben beschriebenen Erscheinungen.

Was die Unlöslichkeit der besprochenen Verbindungen in Alkali betrifft, so teilen sie dies auch mit den Azoderivaten des β-Naphtols, insofern diese keine Sulfogruppen enthalten. Auch eine Lösung des eben erwähnten Diamingelb N giebt mit Natronlauge einen unlöslichen, orangefarbenen Niederschlag; man muss annehmen, dass sich hierbei schwer lösliche Natronsalze bilden.

Wenn wir nun das Resultat der Untersuchungen zusammenfassen, so ergiebt sich daraus, daß Disazofarbstoffe von der Constitution der untersuchten bei der Aetherificirung saure Aether bilden, die vom Standpunkte des Färbens genügende Beständigkeit gegen alkalische Mittel besitzen und zugleich durch die noch freie Hydroxylgruppe befähigt bleiben als substantive Farbstoffe Verbindungen mit der Textilfaser einzugehen.